

го ФАН СССР за предоставленную возможность проведения кинетических исследований и проявленный интерес к работе.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сутягин, А. П. Бычкова, Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 22, ИРЕА, 1970, стр. 200.
2. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сутягин, В. П. Черницына, Изв. Томск. политехн. ин-та, 163, 174, 1970.
3. R. W. Martin, Analyt. Chem., 21, 921, 1949.
4. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. J. Hughes, A. North, Trans. Faraday Soc., 62, 523, 1966.
6. S. Arnett, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2027, 1952.

УДК 541.64:547.462.8

ПОЛИМЕРЫ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. Н. Медведева, Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова,
Л. А. Татарова, Э. И. Бродская, И. С. Погуда

Полимеризация дизамещенных ацетиленов трудно осуществима вследствие малой активности тройной связи и стерических препятствий, создаваемых заместителями.

В некоторых работах была показана возможность термической полимеризации таких мономеров, например дифенилацетилен [1] и ацетилендикарбоновой кислоты [2], при 300–400°. Однако даже в таких жестких условиях выход полимера дифенилацетилен не превышает 30% в течение 10 час., а полимеризация ацетилендикарбоновой кислоты сопровождается

Результаты полимеризации ДМЭА

Условия опыта		Выход, %	Элементный состав, % *		Сигнал ЭПР	
T, °C	Время, часы		C	H	N·10 ⁻⁴ , спин/г	ΔH, э
200	4	39	50,74	4,44	3,5	2,5
200	6	45	52,95	4,82	1,56	3,5
250	4	42	52,33	4,33	15	3,8
250	6	64	51,68	4,49	6,7	3,3
300	2	54	52,28	4,28	12	3,2
300	4	54	54,38	4,54	30	3,5
300	6	62	54,14	4,08	56	3,8

* Вычислено для ПДМЭА, %: C 50,65; H 4,02.

дегидратацией и декарбоксилированием. Представлялось интересным исследовать термическую полимеризацию диметилового (ДМЭА) и диэтилового (ДЭЭА) эфиров ацетилендикарбоновой кислоты, в которых активирующее влияние ацильных групп на ацетиленовую связь должно сочетаться с большей термической устойчивостью эфирных заместителей по сравнению с карбоксильными.

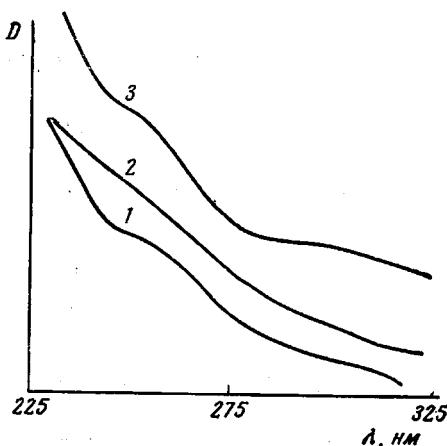
Установлено, что ДМЭА полимеризуется термически при температурах выше 200° с образованием окрашенных полимеров с $\bar{M}_n=600-1500$. В ИК-спектрах продуктов, как и следовало ожидать, наблюдается широкая полоса полиеновой цепи в области $1620-1640\text{ см}^{-1}$, а также полосы COO- (1180 , 1240 , 1740 см^{-1}) и CH₃-групп (1435 , 2960 см^{-1}).

В электронных спектрах ПДМЭА и ПДЭЭА (рисунок) имеется характерный для полиенов спад в длинноволновую область. Вместе с тем, для полимеров, полученных при 250 и 300° , в областях 240 и 280 нм наблюдаются максимумы, обычно характерные для замещенных ароматических соединений [3]. Это наводит на мысль о побочном образовании ароматических циклических тримеров, как это наблюдалось при термической полимеризации толана [1] и фенилацетилена [4]. Действительно, при экстракции смесью хлороформ:петролейный эфир ($1:10$ по объему) из продукта термической полимеризации ДМЭА удалось выделить бесцветное кристаллическое вещество, которое давало максимумы поглощения в УФ-спектрах при 240 и 280 нм , а в ИК-спектрах слабые максимумы в областях 1480 , 1600 см^{-1} и дублетные полосы в интервалах $1160-1180$, $1295-1315$ и $1723-1735\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие об образовании циклического ароматического продукта со сложноэфирными заместителями.

В ПМР-спектрах ПДМЭА наблюдается узкий сигнал протонов CH₃-групп при $\delta=3-4\text{ м.д.}$

Элементный состав полимеров (таблица) находится в хорошем соответствии с ожидаемым. Несколько заниженное содержание кислорода, определенное по разности, по-видимому, обусловливается частичным термическим отщеплением сложноэфирных групп в процессе полимеризации.

Для оценки устойчивости ПДМЭА к термоокислительной деструкции были сняты термограви-



Электронные спектры ПДМЭА (1), ПДЭЭА (2) и низкомолекулярного продукта, выделенного экстракцией из ПДМЭА (3)

метрические кривые при динамическом нагревании на воздухе со скоростью 200 град/час. Для полимера, полученного при 200° , существенная потеря веса (10%) наблюдается лишь при 300° . Распад полимера протекает ускоренно в одну стадию и при 600° образец полностью выгорает. Процессу ускоренного распада соответствует экзотермический максимум на кривой ДТА при 390° . По-видимому, при температурах выше 300° термораспад сопровождается отщеплением боковых эфирных групп, как это отмечалось при исследовании термических превращений сополимера, полученного на основе *n*-дихлорбензола и ДМЭА [5].

ДЭЭА полимеризуется в более жестких условиях, чем ДМЭА — при температуре не менее 300° . При 300° в течение 24 час. выход полимера составляет 16% . По ИК-спектрам продукт полимеризации ДЭЭА аналогичен ПДМЭА, с тем отличием, что в ИК-спектрах появляются дополнительные полосы насыщенных групп CH₂ в областях 1380 , 2940 см^{-1} .

Полученные полимеры ДМЭА и ДЭЭА представляют собой порошки коричневого цвета, растворимые в широком круге органических растворителей — ароматических и хлорированных углеводородах, ацетоне, диоксане.

Наличие боковых эфирных групп обеспечивает термопластичность полимеров. Например, для полимера ДМЭА, полученного при 200° в течение 6 час., температура течения составляет 60° . Термомеханические кривые

полимеров имеют обычный для низкомолекулярных термопластических полимеров вид без области высокоэластической деформации.

Полимеры дают характерный для полиенов узкий одиночный сигнал ЭПР интенсивностью 10^{16} — 10^{18} спин/г при ширине сигнала 2,5—4 э. Параметры спектров ЭПР, снятых в вакууме и на воздухе, совпадают. Электропроводность полимеров при 30° составляет 10^{-14} — 10^{-15} ом $^{-1}$ см $^{-1}$, энергия активации проводимости 1,5—2,6 эв. Было показано, что полученные полимеры обладают фотоэлектрической чувствительностью.

Для ПДМЭА, полученного при 200° в течение 6 час., при освещении монохроматическим светом интенсивностью 10^{11} квант/см 2 ·сек наблюдается увеличение проводимости в 2,6 раза с максимумом фотопроводимости при 400 нм.

Экспериментальная часть

ДМЭА получали по известной методике [6]. Чистота мономера, определенная методом ГЖХ, составляла 99,8%.

ДЭЭА — марки ч. очищали вакуумной перегонкой, отбирая фракцию при 107 — $108^\circ/13$ тор; n_d^{25} 1,4428 (лит. данные 1, 4405 [7]). Полимеризацию проводили в запаянной стеклянной ампуле в атмосфере гелия. Полимер многократно переосаждали из хлороформа в петролейный эфир, отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили в вакууме над P_2O_5 .

Авторы глубоко благодарны И. Д. Калихман и Т. И. Вакульской за съемку и интерпретацию ПМР- и ЭПР-спектров.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
19 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
2. Г. В. Хугарева, Б. А. Кренцель, И. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
3. J. B. Berman, H. O. Wirth, O. J. Steinraber, J. Phys. Chem., 75, 318, 1971.
4. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
5. В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская, Т. И. Вакульская, Высокомолек. соед., A15, 1029, 1972.
6. Э. Хэнтress, Т. Лессли, Дж. Борнштейн, Синтезы органических препаратов, вып. 4, 1953, стр. 186.
7. В. Д. Яспольский, Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью, Изд-во АН АзербССР, 1966, стр. 464.

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ТОЛУОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ — TiCl_4

Н. И. Пануро, Е. В. Заболотская

Ранее [1—3] нами был исследован процесс полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ — TiCl_4 в растворе гептана. В настоящей работе изучено влияние ароматического растворителя (толуола) на этот процесс.